

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000607

International filing date: 19 January 2005 (19.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-012328  
Filing date: 20 January 2004 (20.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

20.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 月 2 0 日

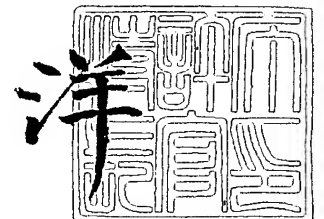
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 1 2 3 2 8  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 0 1 2 3 2 8 ]

出 願 人  
Applicant(s): パーカー熱処理工業株式会社

2 0 0 5 年 2 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 TNK-0091  
【提出日】 平成16年 1月20日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C23C 02/02  
C23C 08/02  
C23C 08/26

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 2 - 1 6 - 8 パーカー熱処理工業株式会社  
内  
【氏名】 星野 薫

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 2 - 1 6 - 8 パーカー熱処理工業株式会社  
内  
【氏名】 宮下 誠

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 2 - 1 6 - 8 パーカー熱処理工業株式会社  
内  
【氏名】 河村 隆司

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 2 - 1 6 - 8 パーカー熱処理工業株式会社  
内  
【氏名】 戸塚 敏子

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 2 - 1 6 - 8 パーカー熱処理工業株式会社  
内  
【氏名】 永楽 宏

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 2 - 1 6 - 8 パーカー熱処理工業株式会社  
内  
【氏名】 八代 國治

【特許出願人】  
【識別番号】 000111845  
【氏名又は名称】 パーカー熱処理工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100077698  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】  
【識別番号】 100098707  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 近藤 利英子

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 010135  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0200543

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

大気圧下、4 0 0 ℃で気体である、炭素供給化合物と窒素供給化合物とを必須成分とする混合気体を、大気圧下で4 0 0 ℃以上に加熱し、該加熱混合気体中で被処理金属材及び／又は金属製炉内壁の触媒作用によりHCNを生成させ、生成したHCNを被処理金属表面に作用させることを特徴とする金属表面の活性化方法。

**【請求項 2】**

炭素供給化合物が、一酸化炭素、二酸化炭素、C<sub>4</sub>以下の炭化水素及びC<sub>2</sub>以下のアルコールから選択された一つ以上の化合物であり、窒素供給化合物が、N<sub>2</sub>以下の水素化窒素から選択された一つ以上の化合物である請求項 1 に記載の金属表面の活性化方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属表面の活性化方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は金属材料に対して、窒化、浸炭、軟窒化処理などの拡散浸透処理を施すに先立って、金属表面を活性化させる方法に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

耐摩耗性、疲労強度などの機械的性質を向上させる目的で、金属材料の表面に窒化層、浸炭層あるいは浸炭窒化層を形成させるガス窒化法、ガス浸炭法、ガス軟窒化法は、鉄系材料を主対象として広く実施されている。合金鋼材、特に高合金鋼材にこれらの処理を施す際、上記鋼材表面に存在している不動態化皮膜により、窒素や炭素の鋼材中への浸入拡散が妨げられ、処理不良や処理ムラが発生することが問題となる。このためこれらの拡散浸透処理に先立ち被処理物表面の活性化処理が行われている。

【0 0 0 3】

上記活性化処理として最も広く採用されているのは、マルコマイジング処理に代表される塩化物系化合物を用いる方法である。この方法で使用する塩化物としては、塩化ビニル樹脂、塩化アンモニウム、塩化メチレンなどが挙げられる。これらの化合物は、処理炉中に被処理物とともに入れられて加熱される。加熱によりこれらの化合物が分解して生成したHClが被処理金属表面の不動態化皮膜を破壊（変性）して金属表面を活性化させ、次工程の窒化、浸炭、軟窒化などの拡散浸透処理を確実なものとしている。

【0 0 0 4】

しかしながら、上記塩化物による被処理物の表面活性化は、分解生成したHClがレンガや金属からなる炉内壁面を損耗させるだけでなく、ガス窒化やガス軟窒化においては、雰囲気ガスであるアンモニアと反応して塩化アンモニウムを生成し、該塩化アンモニウムが炉内や排気系に堆積してトラブルの原因となるだけでなく、被処理物に残存して被処理物の耐食性や疲労強度の低下などをもたらしている。

【0 0 0 5】

近年、塩化物を用いる方法に代わる方法として、同じハロゲン族に属するフッ素化合物（ $\text{NF}_3$ ）による前記鋼材表面の活性化方法が実用化されている（例えば、特許文献1参照）。 $\text{NF}_3$ は加熱により分解されてHFを生成し、金属表面の不動態化皮膜をフッ化膜に変えて金属表面を活性化させている。該特許文献1によれば、分解生成したHFは、HClと異なり炉内壁面を損耗しないとされている。しかしながら、フッ素化合物（ $\text{NF}_3$ ）による鋼材表面の活性化方法では、排ガス中に含まれる $\text{NF}_3$ やHFの無害化に高度な処理が必要であり、前記塩化物系化合物を用いる方法をこの方法に全面的に代えることは困難である。

【特許文献1】 特許第2501925号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

以上のように、ハロゲン化物を用いる金属表面の活性化方法には、炉内堆積物の問題、炉内壁面の損耗の問題、さらには排ガスの無害化処理設備を要するなどの課題がある。本発明の目的は、これらの課題を解決することである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 7】

上記課題を解決するため、本発明者らは有害なハロゲン化物を使用せずに不動態化した金属表面を活性化させる新たな方法を開発した。即ち、 $\text{CN}^-$ イオンは $\text{Cl}^-$ イオンとよく似た電子配置をもち、その化学的性質も類似しているところから、HCNにもHClと同様な金属活性化作用が期待される。しかしながら、HCNは毒性が強く、直接表面活性化の原材料として用いることはできない。

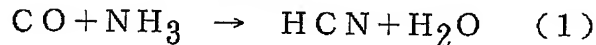
## 【0008】

一方、従来からガス軟窒化処理中の炉内雰囲気ガス中では、HCNガスが生成しているとの報告がある（文献1：熱処理18巻5号P255～262）。文献1には、ガス軟窒化雰囲気中で鋼箔、S15C、SCM21などの鋼材を処理したところ、最大6,000ppmのHCNが検出されたと報告されている。

## 【0009】

鋼材を挿入していない条件では、上記HCNは全く検出されないことから、鋼材表面の触媒作用により、ガス軟窒化雰囲気ガス（RXガス+NH<sub>3</sub>）から下記のような反応でHCNを生成したと考えられる。

（Fe触媒）



以上のようなことから、危険なHCNを直接用いずに、ガス浸炭、ガス窒化、ガス軟窒化などで通常に使用されている種類のガスを用い、鋼材表面の触媒作用を利用することにより、被処理物である金属表面近傍にHCNを生成させることが原理的には可能である。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明は、金属材料の表面に窒化層、浸炭層あるいは浸炭窒化層を形成させるガス窒化法、ガス浸炭法、ガス軟窒化法などの拡散浸透処理を困難ならしめている高合金鋼材の表面不動態化皮膜を、ガス熱処理で通常に扱われているガス類を用い、被処理金属及び／又は金属製炉材表面の触媒作用を利用して、炉内にHCNガスを生成させ、不動態化している高合金鋼材の表面を活性化させることにより、従来、ハロゲン化物による活性化処理で問題であった炉内堆積物、炉内壁面の損耗、さらには排ガスの無害化処理などの弊害を伴わない、拡散浸透処理の前段処理としての金属表面の活性化方法を提供する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

以下に本発明を実施するための最良の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

前述したように、拡散浸透処理に先立ち、活性化処理が必要となる金属材料は、表面の不動態化皮膜により窒素や炭素の材料中への浸入拡散が妨げられ、処理不良や処理ムラの発生することが問題となる高合金鋼材である。

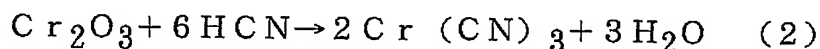
## 【0012】

そこで高合金鋼材の代表的な材料の一つであるSUS316が、普通鋼材あるいは低合金鋼材と同様に、ガス軟窒化雰囲気ガス（RXガス+NH<sub>3</sub>）の上記シアン生成反応において触媒作用があるか否か実験した。

CO：H<sub>2</sub>：N<sub>2</sub>=23：31：46のRXガス組成（単独ガスを混合して調製）を50vol%とNH<sub>3</sub>を50vol%のガス軟窒化雰囲気ガスの炉内に、SUS316の試験片を挿入し、550℃で2時間処理し、炉内からの排ガスを2%苛性ソーダ水溶液に吸収させてHCN分析を実施した。その結果、約1,500mg/m<sup>3</sup>の（発生HCN量を全通気ガス量で除した値）HCNが発生し、SUS316にも、普通鋼材あるいは低合金鋼材と同様な、ガス軟窒化雰囲気ガスに対しHCN生成触媒作用があることが明らかとなった。

## 【0013】

ステンレス鋼材の不動態化皮膜は主にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で形成されている。HCNによる不動態化皮膜の破壊（変性）反応として下記の反応式が想定される。



上記反応式で生成したCr(CN)<sub>3</sub>中のNとCは、鋼芯部のこれら元素濃度との濃度勾配により固体拡散して被処理鋼材中に取り込まれ、鋼材表面の活性化と同時に拡散浸透

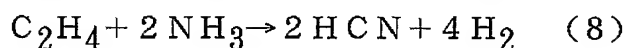
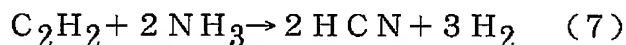
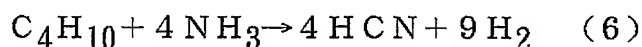
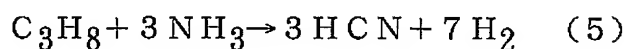
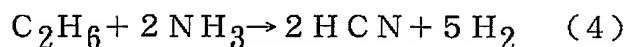
処理（ガス軟窒化処理）に寄与する可能性もある。

【0014】

本発明者らは、前記（1）式のHCN生成反応における窒素源である化合物をアンモニアに固定して、炭素源化合物としてCO以外の物質についても検討した。その結果、炭化水素化合物、アルコール、ケトン及びCO<sub>2</sub>が前記（1）式のHCN生成反応のCOに代わる炭素源として作用することが明らかとなった。それぞれのHCN生成反応は下記の反応式によると考えられる。

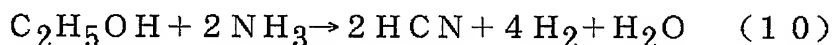
【0015】

炭化水素化合物：メタン、エタン、プロパン、ブタン、アセチレン及びエチレンは、（3）～（8）の反応式によりHCNを生成する。



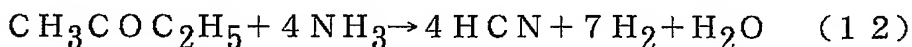
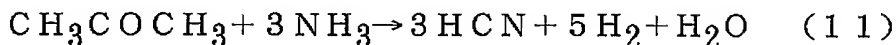
【0016】

アルコール系化合物：メタノール及びエタノールは、（9）～（10）式によりHCNを生成する。



【0017】

ケトン系化合物：アセトン及びメチルエチルケトンは、（11）～（12）式によりHCNを生成する。



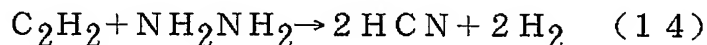
【0018】

CO<sub>2</sub>は、（13）式によりHCNを生成する。



【0019】

更に、本発明者らは、前記（1）式のHCN生成反応における炭素源である化合物をアセチレンに固定して、窒素源である化合物としてアンモニア以外の物質について検討した。その結果、アンモニアと同じ水素化窒素に属するヒドラジンが、前記（1）式のHCN生成反応の窒素源として作用することが明らかとなった。ヒドラジンのHCN生成反応は下記式で表すことができる。



【実施例】

## 【0020】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

## 〔実施例1〕

内容積100Lのレンガ製の実験用ピット炉に、SUS316板材を表面積の総和が0.7m<sup>2</sup>になる枚数でセットし、NH<sub>3</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスをそれぞれ200L/Hの流速で送り込み、室温から550℃に75分で昇温した。途中雰囲気温度が100℃になった時点（昇温開始から18分後）でアセチレンガス1.5L/Hの注入を開始した。550℃に昇温後2時間雰囲気温度を維持し、この時点でアセチレンガスの注入を停止する一方で、NH<sub>3</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスを550℃で更に4時間流して窒化を進行させた後、加熱を止めて炉冷し、雰囲気温度が100℃以下になったところで炉内の試験片を取り出した。

## 【0021】

また、炉内からの排ガスを分岐し、排ガスの一部を2%苛性ソーダ水溶液に吸収させてHCN分析を実施した。シアン吸収液の分析結果から、アセチレンガス注入期間の炉内雰囲気中の平均HCN濃度は9,000mg/m<sup>3</sup>に達していた。SUS316の試験片の窒化处理前後の重量増を測定したところ、25g/m<sup>2</sup>であった。SUS316の試験片を切断及び研磨し、マーブル液でエッチングして光学顕微鏡で観察したところ、60μmの均一な厚さの窒化層が形成されていた。ビッカース硬度計で表面硬度を5点測定したところ、いずれの値もHv=1,200~1,250の間に分布していた。

## 【0022】

## 〔実施例2〕

内容積100Lのレンガ製の実験用ピット炉に、SUS316板材を表面積の総和が0.7m<sup>2</sup>になる枚数でセットし、NH<sub>3</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスをそれぞれ200L/Hの流速で送り込み、室温から550℃に75分で昇温した。途中雰囲気温度が100℃になった時点（昇温開始から18分後）でプロパンガス5L/Hの注入を開始した。550℃に昇温後2時間雰囲気温度を維持し、この時点でプロパンガスの注入を停止する一方で、NH<sub>3</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスを550℃で更に4時間流して窒化を進行させた後、加熱を止めて炉冷し、雰囲気温度が100℃以下になったところで炉内の試験片を取り出した。

## 【0023】

また、炉内からの排ガスを分岐し、排ガスの一部を2%苛性ソーダ水溶液に吸収させてHCN分析を実施した。シアン吸収液の分析結果から、プロパンガス注入期間の炉内雰囲気中の平均HCN濃度は3,900mg/m<sup>3</sup>に達していた。SUS316の試験片の窒化处理前後の重量増を測定したところ、25g/m<sup>2</sup>であった。SUS316の試験片を切断及び研磨し、マーブル液でエッチングして光学顕微鏡で観察したところ、60μmの均一な厚さの窒化層が形成されていた。ビッカース硬度計で表面硬度を5点測定したところ、いずれの値もHv=1,200~1,250の間に分布していた。

## 【0024】

## 〔実施例3〕

内容積100Lのレンガ製の実験用ピット炉に、SUS316板材を表面積の総和が0.7m<sup>2</sup>になる枚数でセットし、NH<sub>3</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスをそれぞれ200L/Hの流速で送り込み、室温から550℃に75分で昇温した。途中雰囲気温度が100℃になった時点（昇温開始から18分後）でCOガス10L/Hの注入を開始した。550℃に昇温後2時間雰囲気温度を維持し、この時点でCOガスの注入を停止する一方で、NH<sub>3</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスを550℃で更に4時間流して窒化を進行させた後、加熱を止めて炉冷し、雰囲気温度が100℃以下になったところで炉内の試験片を取り出した。

## 【0025】

また、炉内からの排ガスを分岐し、排ガスの一部を2%苛性ソーダ水溶液に吸収させてHCN分析を実施した。シアン吸収液の分析結果から、COガス注入期間の炉内雰囲気中の平均HCN濃度は5,000mg/m<sup>3</sup>に達していた。SUS316の試験片の窒化处理前後の重量増を測定したところ、25g/m<sup>2</sup>であった。SUS316の試験片を切断及び研磨し、マーブル液でエッチングして光学顕微鏡で観察したところ、60μmの均一



な厚さの窒化層が形成されていた。ビッカース硬度計で表面硬度を 5 点測定したところ、いずれの値も  $H_v = 1, 200 \sim 1, 250$  の間に分布していた。

【0026】

〔比較例 1〕

内容積 100 L のレンガ製の実験用ピット炉に、SUS316 板材を表面積の総和が  $0.7 \text{ m}^2$  になる枚数でセットし、 $\text{NH}_3$  ガスと  $\text{N}_2$  ガスをそれぞれ  $200 \text{ L/H}$  の流速で送り込み、室温から  $550^\circ\text{C}$  に 75 分で昇温した。 $550^\circ\text{C}$  に昇温後 6 時間雰囲気温度を維持し、 $\text{NH}_3$  ガスと  $\text{N}_2$  ガスを流し続けて窒化を進行させた後、加熱を止めて炉冷し、雰囲気温度が  $100^\circ\text{C}$  以下になったところで炉内の試験片を取り出した。

【0027】

また、炉内からの排ガスを分岐し、排ガスの一部を 2 % 苛性ソーダ水溶液に吸収させて HCN 分析を実施した。シアン吸収液を分析した結果、シアンは全く検出されず炉内雰囲気中には HCN は全く存在しなかったことが確認された。SUS316 の試験片の窒化処理前後の重量増を測定したところ、 $15 \text{ g/m}^2$  であった。SUS316 の試験片を切断及び研磨し、マーブル液でエッチングして光学顕微鏡で観察したところ、 $15 \sim 40 \mu\text{m}$  の不均一な厚さの窒化層が形成されていた。ビッカース硬度計で表面硬度を 5 点測定したところ  $H_v = 900 \sim 1, 200$  と大きく変動し、絶対値も実施例と比較して低い値を示した。

【産業上の利用可能性】

【0028】

金属材料の表面に窒化層、浸炭層あるいは浸炭窒化層を形成させるガス窒化法、ガス浸炭法、ガス軟窒化法などの拡散浸透処理を困難ならしめている高合金鋼材の表面不動態化皮膜を、ガス熱処理で通常に扱われているガス類を用い、被処理金属及び／又は金属製炉材表面の触媒作用を利用して、炉内に HCN ガスを生成させ、不動態化している高合金鋼材の表面を活性化させることにより、従来、ハロゲン化物による活性化処理で問題であった炉内堆積物、炉内壁面の損耗、さらには排ガスの無害化处理などの弊害を伴わない、拡散浸透処理の前段処理としての金属表面の活性化処理法を提供する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲン化物を用いる金属表面の活性化方法における、炉内堆積物の問題、炉内壁面の損耗の問題、さらには排ガスの無害化処理設備を要するなどの課題を解決すること。

【解決手段】 大気圧下、4 0 0 ℃で気体である、炭素供給化合物と窒素供給化合物とを必須成分とする混合気体を、大気圧下で4 0 0 ℃以上に加熱し、該加熱混合気体中で被処理金属材及び／又は金属製炉内壁の触媒作用によりHCNを生成させ、生成したHCNを被処理金属表面に作用させることを特徴とする金属表面の活性化方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 1 2 3 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 1 1 8 4 5 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋 2 - 1 6 - 8
氏 名	パーカー熱処理工業株式会社